

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001210564  
PUBLICATION DATE : 03-08-01

APPLICATION DATE : 28-01-00  
APPLICATION NUMBER : 2000024815

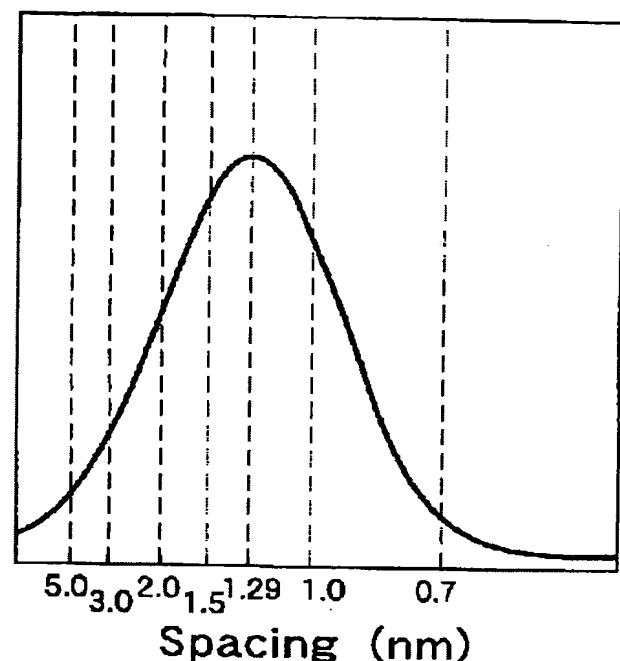
APPLICANT : HONDA MOTOR CO LTD;

INVENTOR : NOGUCHI MINORU;

INT.CL. : H01G 9/058 C01B 31/08

TITLE : MANUFACTURING METHOD OF  
ACTIVATED CARBON FOR  
ELECTRODE OF ELECTRIC  
DOUBLE-LAYER CAPACITOR

AI 配合活性炭



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an activated carbon with a pore size, in which the electrolyte and ions tend to migrate with the same capacitance density as conventionally.

SOLUTION: A method for manufacturing activated carbon for the electrode of an electric double-layer capacitor includes subjecting a raw material to carbonization for an activated carbon mixed with a metal compound, followed by activation treatment. This metal compound is to be selected at least one kind from among chlorides, oxides and organometallic compounds, and the metal is to be selected at least one kind from among Al, Ni, Fe and Co.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-210564

(P2001-210564A)

(43)公開日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(51)Int.Cl.\*

H 01 G 9/058  
C 01 B 31/08

識別記号

F I

C 01 B 31/08  
H 01 G 9/00

テーマト\*(参考)

A 4 G 0 4 6  
3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-24815(P2000-24815)

(22)出願日 平成12年1月28日(2000.1.28)

(71)出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72)発明者 小山 茂樹

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(72)発明者 沖 尚彦

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(74)代理人 100071870

弁理士 落合 健 (外1名)

最終頁に続く

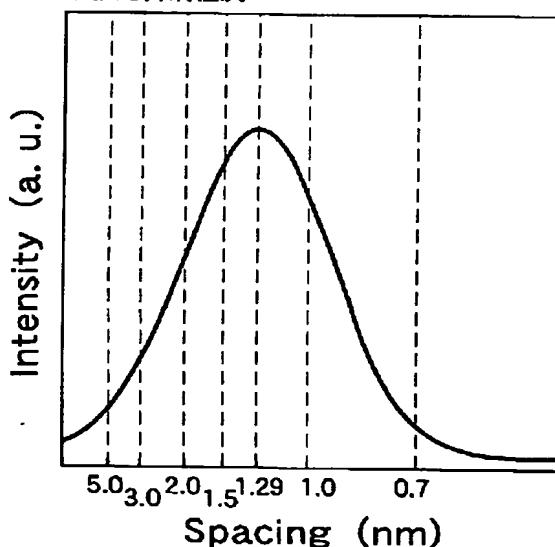
(54)【発明の名称】 電気二重層コンデンサの電極用活性炭の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 電解液、イオンの拡散が生じ易いような細孔径を持ち、且つ従前通りの静電容量密度を有する活性炭を得る。

【解決手段】 電気二重層コンデンサの電極用活性炭を製造するに当り、金属化合物を配合させた活性炭用原料に炭化処理およびそれに次ぐ賦活処理を施す。前記金属化合物は、塩化物、酸化物および有機金属化合物から選択される少なくとも一種とし、またその金属はA l, N i, F e およびC oから選択される少なくとも一種とする。

AI 配合活性炭



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属化合物を配合させた活性炭用原料に炭化処理およびそれに次ぐ賦活処理を施すことを特徴とする電気二重層コンデンサの電極用活性炭の製造方法。

【請求項2】 前記金属化合物は塩化物、酸化物および有機金属化合物から選択される少なくとも一種であり、またその金属はAl, Ni, FeおよびCoから選択される少なくとも一種である、請求項1記載の電気二重層コンデンサの電極用活性炭の製造方法。

【請求項3】 前記活性炭用原料の配合量をAとし、金属の配合量をBとし、またその金属の配合率をCとしたとき、 $(B / (A + B)) \times 100 = C (\text{wt\%})$ において $0.1 \text{ wt\%} \leq C \leq 10 \text{ wt\%}$ が成立するように、前記金属化合物の配合量を設定する、請求項1または2記載の電気二重層コンデンサの電極用活性炭の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気二重層コンデンサの電極用活性炭の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種の活性炭を製造する場合、炭化処理およびそれに次ぐ賦活処理といった手段が採用されている。この賦活処理としてはアルカリ賦活処理が広く用いられており、この処理によれば比較的均一な細孔を形成して、高い静電容量密度を有する電極用活性炭を得ることができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、静電容量密度を重視したアルカリ賦活による細孔形成を行った電極用活性炭においては、電解液、イオンの拡散に対して十分な細孔径を確保することが難しく、それに起因して電気二重層コンデンサの内部抵抗が高くなる、という問題があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は電解液、イオンの拡散が生じ易いような細孔径を持ち、且つ従前通りの静電容量密度を有する電極用活性炭を得ることが可能な前記製造方法を提供することを目的とする。

【0005】前記目的を達成するため本発明によれば、金属化合物を配合させた活性炭用原料に炭化処理およびそれに次ぐ賦活処理を施す、電気二重層コンデンサの電極用活性炭の製造方法が提供される。

【0006】前記のような手段を採用すると、炭化処理中において、金属化合物が分解してガス化し、このガスによって微細孔が形成される。そして賦活処理においては、前記微細孔が源となると共に前記金属が助剤または触媒として細孔形成を促進するので、電極用活性炭の細孔径の拡大が行われる。また金属の混入により電極用活性炭自体の導電率が高められる。これにより電気二重層

10 コンデンサの内部抵抗を低減することが可能である。一方、この程度の細孔径の拡大によっては電極用活性炭の静電容量密度は変わらないので、その活性炭は従前通りの静電容量密度を有する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】図1において、ボタン型電気二重層コンデンサ1は、ケース2と、そのケース2内に収容された一対の分極性電極3, 4およびそれらの間に挟まれたスペーサ5と、ケース2内に充填された電解液とを有する。ケース2は開口部6を有するA1製器体7およびその開口部6を閉鎖するA1製蓋板8よりなり、その蓋板8の外周部および器体7の内周部間にシール材9によりシールされている。各分極性電極3, 4は活性炭、導電フィラおよび結着剤の混合物よりなる。

【0008】電極用活性炭は、金属化合物を配合させた活性炭用原料に炭化処理およびそれに次ぐ賦活処理を施して製造される。活性炭用原料としては、各種合成樹脂、石油ビッチ、石炭ビッチ、コールタール等が用いられる。金属化合物としては塩化物、酸化物および有機金属化合物から選択される少なくとも一種が用いられ、またその金属にはAl, Ni, FeおよびCoから選択される少なくとも一種が該当する。具体的には、塩化物として $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ 等が、また酸化物として $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ 等が、さらに有機金属化合物としては、アルミニウム等のアセチルアセトン塩、アルコキシド等がそれぞれ用いられる。

【0009】金属化合物の配合量は、活性炭用原料の配合量をAとし、金属の配合量をBとし、またその金属の配合率をCとしたとき、 $(B / (A + B)) \times 100 = C (\text{wt\%})$ において $0.1 \text{ wt\%} \leq C \leq 10 \text{ wt\%}$ が成立するように設定される。

【0010】炭化処理は、不活性雰囲気中、 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ , 0.5~10時間の条件で行われる。また賦活処理としてはアルカリ賦活処理が適用され、その処理は、不活性雰囲気中、 $\text{KOH}$ の存在下で、 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ , 0.5~10時間時間の条件で行われる。さらに必要に応じて、炭化処理に先立って不融化処理が行われ、その処理は、大気気流中、 $250 \sim 500^\circ\text{C}$ , 30~120分間の条件で行われる。

【0011】前記のような手段を採用すると、炭化処理中において、金属化合物が分解してガス化し、このガスによって微細孔が形成される。そして賦活処理においては、前記微細孔が源となると共に前記金属が助剤または触媒として細孔形成を促進するので電極用活性炭の細孔径の拡大が行われる。また金属の混入により電極用活性炭自体の導電率が高められる。これにより電気二重層コンデンサの内部抵抗を低減することが可能である。一方、この程度の細孔径の拡大によっては電極用活性炭の静電容量密度は変わらないので、その活性炭は従前通り

の静電容量密度を有する。

【0012】ただし、金属の配合率CがC<0.1wt%では金属の配合効果が得られず、一方、C>10wt%では細孔形成が過度に進行するため電極密度の低下を招き、また静電容量密度も僅かながら低くなる。金属の配合率Cは、好ましくは、0.5wt%≤C≤5.0wt%である。

【0013】金属化合物を活性炭用原料に配合する場合、それらの融点が近い場合には、それらを粉末状態で混合し、共に融解させても、金属化合物について高い分散性が得られる。一方、それらの融点の差が大きい場合には、金属化合物の分散性向上の観点からそれらをキノリン等の有機溶媒に溶解して混合するのがよい。

【0014】以下、具体例について説明する。

【0015】〔実施例1〕

(a) アルミニウムアセチルアセトナート3.65gを石油系メソフェーズピッチ30gに配合し、それらを乳鉢を用いて十分に粉碎混合した。この場合、アルミニウムの配合率CはC=3wt%である。(b) 混合物に大気気流中、480°C、90分間の不融化処理を施した。混合物は融解し、冷却により塊状を呈したので、その塊状物を粉碎して粉末を得た。(c) 粉末に窒素気流中、700°C、1時間の炭化処理を施して炭化物を得た。(d) 炭化粉に、その重量の2倍量のKOHを混合し、その混合物に窒素気流中、800°C、5時間のアルカリ賦活処理(カリウム賦活処理)を施して活性炭を得た。次いで活性炭に酸洗、水洗、ろ過および乾燥を順次施した。この電極用活性炭をA1配合活性炭とする。

【0016】〔実施例2〕アルミニウムアセチルアセトナートを鉄アセチルアセトナートに代えた、ということ以外は実施例1と同様の方法で活性炭を得た。この場合の鉄の配合率Cは、前記同様に、C=3wt%である。この電極用活性炭をFe配合活性炭とする。

【0017】〔実施例3〕アルミニウムアセチルアセトナートをニッケルアセチルアセトナートに代えた、ということ以外は実施例1と同様の方法で活性炭を得た。この場合のニッケルの配合率Cは、前記同様に、C=3wt%である。この電極用活性炭をNi配合活性炭とする。

【0018】〔実施例4〕アルミニウムアセチルアセトナートをコバルトアセチルアセトナートに代えた、ということ以外は実施例1と同様の方法で活性炭を得た。この場合のコバルトの配合率Cは、前記同様に、C=3wt%である。この電極用活性炭をCo配合活性炭とする。

【0019】〔比較例〕前記のような有機金属化合物を配合されていない、実施例1と同様のメソフェーズピッチ前駆体を用い、実施例1の(b)～(d)を行って活性炭を得た。この電極用活性炭を無配合活性炭とする。

【0020】実施例1～4および比較例で得られたA1

配合活性炭、Fe配合活性炭、Ni配合活性炭、Co配合活性炭および無配合活性炭についてTEM撮影を行い、画像解析により細孔径分布とフラクタル次元を求めた。撮影条件は、Philips CM120使用、加速電圧120kV、撮影倍率20万倍に設定された。また細孔径分布の解析条件は、TEMネガ像を解像度600dpiで512×512画素256階調にてデジタル化し、2次元FFTを行った後、周回積分を行い1次元パワースペクトルを得る、というように設定された。

【0021】図2～6はA1配合活性炭等の1次元パワースペクトルを示す。これらの1次元パワースペクトルから得られるA1配合活性炭等の細孔径最頻値は表1の通りである。

【0022】

【表1】

	細孔径最頻値 (nm)
A1配合活性炭	1.29
Fe配合活性炭	1.29
Ni配合活性炭	1.35
Co配合活性炭	1.35
無配合活性炭	1.18

【0023】表1から、A1配合活性炭等の細孔径は無配合活性炭に比べて拡大していることが判る。

【0024】次に、実施例1のA1配合活性炭、黒鉛粉末(導電フィラ)およびPTFE(接着剤)を、重量比にて、90:5:5の割合に配合した配合物を十分に混練し、その混練物を用いて圧延を行うことにより直径20mm、厚さ185μmの2枚の分極性電極3、4を製造した。それら分極性電極3、4と、厚さ75μmのPTFE製スペーサ5と、電解液として1.4mol/LTEMA·BF<sub>4</sub>、[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>+</sub>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>(ポウフッ化トリエチルメチルアンモニウム)]のPC(ブロビレンカーボネット)溶液を用いて、図1に示したボタン型電気二重層コンデンサ1を組立てた。実施例2～4のFe配合活性炭、Ni配合活性炭、Co配合活性炭および比較例の無配合活性炭を用いて、前記と同様の方法でボタン型電気二重層コンデンサ1を組立てた。

【0025】これらコンデンサ1について、充電電圧2.5V、充電電流5mAの条件で抵抗率を測定し、また活性炭の単位重量当りの静電容量密度、単位体積当りの静電容量密度を算出したところ表2の結果を得た。表2には電極密度も掲載した。

【0026】

【表2】

	電気二重層コンデンサ		活性炭	
	電極密度 (g/cc)	抵抗率 (Ω cm)	静電容量密度 (F/g)	静電容量密度 (F/cc)
A I 配合活性炭	0.956	6.5	34.1	32.6
F e 配合活性炭	0.976	6.8	33.9	33.0
N i 配合活性炭	0.973	6.3	34.3	33.4
C o 配合活性炭	0.951	6.4	34.4	32.7
無配合活性炭	0.984	9.2	33.8	33.3

【0027】表2から明らかなように、A I 配合活性炭等よりなる分極性電極3、4を用いた電気二重層コンデンサ1の抵抗率は、無配合活性炭よりなる分極性電極を用いた電気二重層コンデンサの抵抗率に比べて低いことが判る。一方、活性炭の静電容量密度は、金属の配合、無配合に関係なく同等であることが判る。

## 【0028】

【発明の効果】本発明によれば前記のような手段を採用することによって、電解液、イオンの拡散が生じ易いような細孔径を持つと共に比較的高い導電率を有し、且つ従前通りの静電容量密度を有する電極用活性炭を得ることが可能な製造方法を提供することができる。この方法により得られた電極用活性炭は電気二重層コンデンサの内部抵抗を低減する上で有効である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】ボタン型電気二重層コンデンサの要部破断正面\*

\* 図である。

【図2】A I 配合活性炭の1次元パワースペクトルを示す。

20 【図3】F e 配合活性炭の1次元パワースペクトルを示す。

【図4】N i 配合活性炭の1次元パワースペクトルを示す。

【図5】C o 配合活性炭の1次元パワースペクトルを示す。

【図6】無配合活性炭の1次元パワースペクトルを示す。

## 【符号の説明】

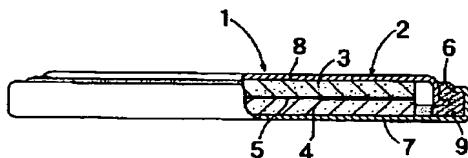
1 ……電気二重層コンデンサ

2 ……ケース

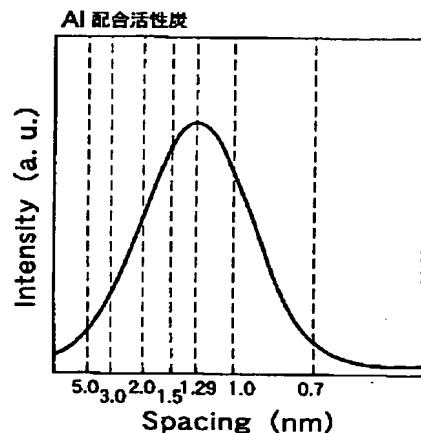
3、4 ……分極性電極

5 ……スペーサ

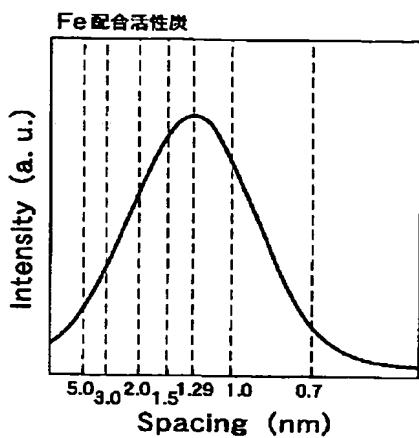
【図1】



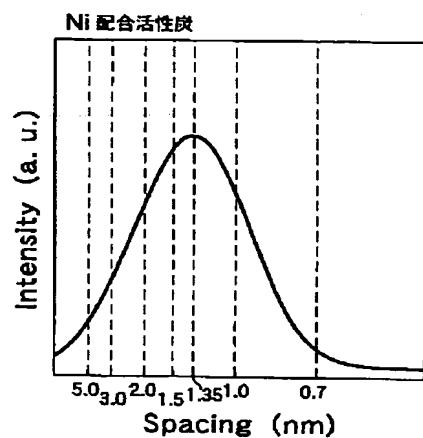
【図2】



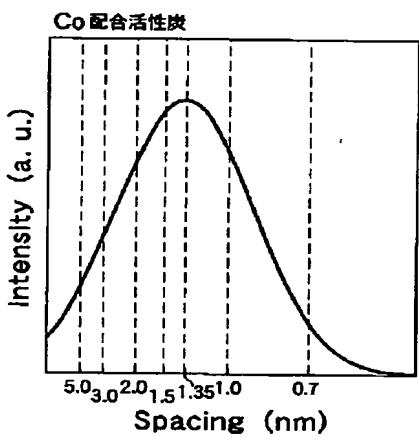
【図3】



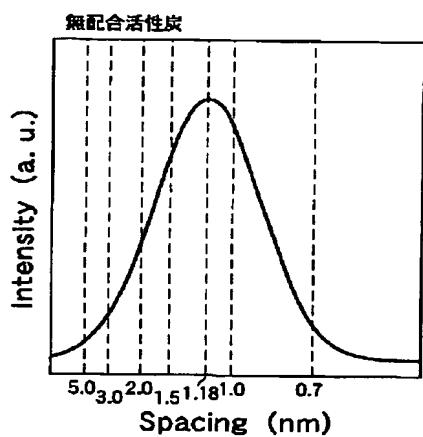
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健児  
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
 社本田技術研究所内

(72)発明者 野口 実  
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会  
 社本田技術研究所内  
 F ターム(参考) 4G046 HA03 HA05 HA07 HC01 HC03

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成14年11月15日(2002.11.15)

【公開番号】特開2001-210564(P2001-210564A)

【公開日】平成13年8月3日(2001.8.3)

【年通号数】公開特許公報13-2106

【出願番号】特願2000-24815(P2000-24815)

【国際特許分類第7版】

H01G 9/058

C01B 31/08

【F1】

H01G 9/00 301 A

C01B 31/08 A

【手続補正書】

【提出日】平成14年8月26日(2002.8.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】【実施例1】

(a) アルミニウムアセチルアセトナート3.65gを石油系メソフェーズビッチ30gに配合し、それらを乳鉢を用いて十分に粉碎混合した。この場合、アルミニ

ウムの配合率CはC=3wt%である。(b)混合物に大気気流中、480°C、90分間の不融化処理を施した。混合物は融解し、冷却により塊状を呈したので、その塊状物を粉碎して粉末を得た。(c)粉末に窒素気流中、700°C、1時間の炭化処理を施して炭化粉を得た。(d)炭化粉に、その重量の2倍量のKOHを混合し、その混合物に窒素気流中、800°C、5時間のアルカリ賦活処理(カリウム賦活処理)を施して活性炭を得た。次いで活性炭に酸洗、水洗、ろ過および乾燥を順次施した。この電極用活性炭をA1配合活性炭とする。